

准好氧填埋场垃圾中重金属化学形态分布特征

杨巧艳^{1*} 刘 丹¹ 杨 敏²

(1 西南交通大学环境科学与工程学院, 成都, 610031; 2 内江师范学院资源与环境科学学院, 内江, 641112)

摘 要 通过模拟准好氧填埋场中试试验, 对垃圾原样和经准好氧填埋消化 8 个月后不同空间位置固体样中重金属含量、化学形态分布和迁移性进行研究. 结果表明, 垃圾原样中 Pb, Ni, Cr, Cu 和 Fe 的含量分别为 $88 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $52 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $304.667 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $29 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1632.67 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 垃圾原样中 Ni 和 Cu 以残渣态所占比例最高, 分别为 60.26% 和 60.92%, Pb 以有机物结合态所占比例最高, 为 54.92%, Cr 以铁锰氧化物结合态所占比例最高, 为 57.44%, 而 Fe 以铁锰氧化物结合态、有机物结合态、残渣态为主, 所占比例相近, 为 31%—34% 左右. 垃圾经准好氧填埋消化 8 个月后, Pb, Ni 的有机物结合态所占比例降低, 可交换态、碳酸盐结合态或铁锰氧化物结合态所占比例增加; Cu, Fe 残渣态所占比例降低, 可交换态、碳酸盐结合态或有机物结合态所占比例增加; Cr 铁锰氧化物结合态所占比例降低, 碳酸盐态或残渣态所占比例增加, 金属活性增大. 垃圾中 Fe, Ni, Pb 的迁移能力较强, 迁移能力依次为 $\text{Fe} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Cu}$.
关键词 准好氧填埋, 重金属, 化学形态, 迁移转化.

在准好氧填埋场中, 垃圾随着填埋时间不断降解, 垃圾中的重金属元素释放出来后, 在垃圾体中以不同的化学形态残留并富集. 垃圾体中重金属元素的化学形态受多种因素的影响, 不同的状态在适当的环境条件下是可以互相转化的. 重金属元素的化学形态对重金属在渗滤液、垃圾固相中的浓度以及填埋场中迁移转化规律有着极为重要的影响. 重金属元素的化学形态决定了其在准好氧填埋场中释放的难易程度以及渗滤液的毒性大小, 同时化学形态不同的重金属元素, 其化学活性或生物可利用性也不同^[1]. 研究重金属在垃圾中的化学形态, 对正确掌握重金属在准好氧填埋场中固相和液相间的迁移转化规律有着十分重要的意义.

本文通过采用 Tessier 五步连续提取法^[2, 3]对重金属元素的化学形态进行分析.

1 实验方法

模拟试验装置及试验运行方式详见文献 [4].

试验所用垃圾采集于某高校教职工家属区和学生宿舍区, 将垃圾用四分法混合均匀, 初步分选、破碎后进行装填. 垃圾重 2475.39 kg , 密度为 $483.4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 含水率为 46.6%. 样品成分为厨余 21%, 废纸和纸板 13%, 橡胶与塑料类 8%, 竹木/庭院 14%, 玻璃和金属 3%, 灰渣 40%.

模拟准好氧填埋场中取出的垃圾在烘箱中于 75°C 连续干燥 24h, 挑选出有代表性的垃圾, 大块垃圾用剪刀切碎, 破碎机将垃圾磨碎保存于磨口广口瓶中, 干燥器内贮存.

2 结果与讨论

2.1 垃圾固相中原样和填埋 8 个月后不同空间位置重金属的含量对比

从表 1 可看出, 垃圾经准好氧填埋消化 8 个月后, 垃圾样品中重金属 Pb, Ni, Fe 总量均低于其在填埋垃圾原样中的总量, 分别约占原样的 43%—96%, 48%—99% 和 86% 以上. 表明垃圾固相中重金属 Pb, Ni, Fe 有部分迁移到液相. 而垃圾样品中 Cr, Cu 总量均高于其在填埋垃圾原样中的总量, 分别约高出 26%—81% 和 34%—69%. 这可能是由于经过准好氧填埋消化 8 个月后, 垃圾中重金属各化学形态

2009 年 7 月 21 日收稿.

*通信作者, E-mail: yqyhwh@126.com

在适宜的条件下发生迁移转化，部分进入渗滤液中，在特定的条件下经回灌重新被固化。

表 1 垃圾固相中重金属不同空间位置的含量 (mg · kg⁻¹)

Table 1 Concentrations of heavy metals in refuse solid phase for different spatial locations (mg · kg⁻¹)

重金属	原样	上 1	上 2	上 3	上 4	下 1	下 2	下 3	下 4
Pb	88	52	59.667	85	60	38	47.667	66.667	52.333
Ni	52	26.333	32	26	51.667	25	30	28.667	43
Cr	304.667	392.333	452.667	470	384	391.667	550	530	413
Cu	29	49.683	45.652	39	41.333	49.667	47.633	39.667	41.667
Fe	1632.67	1577.41	1409.33	1632	1592.33	1451.67	1456.67	1630	1620

2.2 重金属 Pb, Ni, Cr的化学形态分析

从图 1可看出，垃圾原样中各化学形态 Pb的含量依次为：有机态 部分硫化态 >残渣态 >铁锰氧化态，可交换态和碳酸盐态均不存在。垃圾经准好氧填埋消化 8个月后，垃圾中 Pb的有机态 部分硫化态含量明显减少，残渣态含量明显增加，下 1取样口出现了非常少的可交换态，而上 2、上 3、下 3和下 4取样口则出现了少量的碳酸盐态。重金属 Pb的有机态 部分硫化态有 27%—44%转化成残渣态，有不到 5%转化成可交换态和碳酸盐态。

原样中各化学形态 Ni的含量依次为：残渣态 >有机态 部分硫化态，可交换态和碳酸盐态含量相同，而且非常低，而铁锰氧化态不存在。经准好氧填埋消化 8个月后，垃圾样品中残渣态含量最高，其次是有机态 部分硫化态，再者是不到 5%含量的可交换态和碳酸盐态，不存在铁锰氧化态；垃圾中重金属 Ni的可交换态和碳酸盐态含量有非常少的增加，有机态 部分硫化态含量明显减少，残渣态含量明显增加。垃圾中重金属 Ni的有机态 部分硫化态有 5%—27%转化成残渣态。

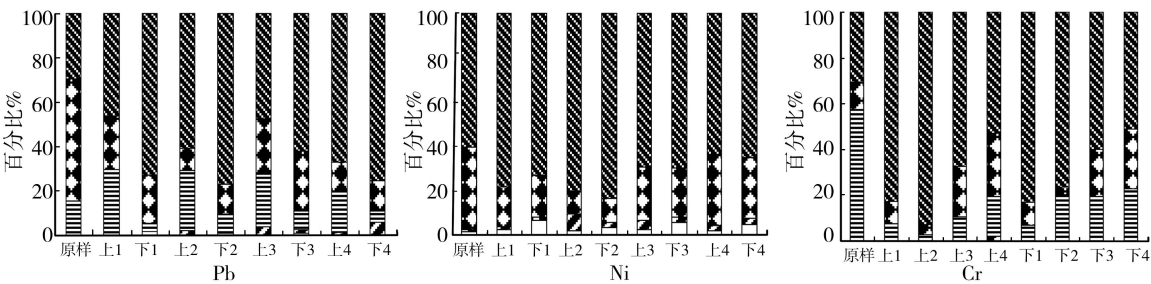


图 1 不同空间位置及时间段 Pb, Ni和 Cr形态分布

□ 可交换态 ■ 碳酸盐态 ▨ 铁锰氧化态 ▩ 有机态-部分硫化态 ■ 残渣态

Fig. 1 Distribution of Pb, Ni and Cr speciation in different spatial locations and time period

原样中各化学形态 Cr的含量依次为：铁锰氧化态 >残渣态 >有机态 部分硫化态，而可交换态和碳酸盐态均不存在。8个月后，对不同取样口的垃圾样品而言，残渣态含量最高，其次是铁锰氧化态和有机态 部分硫化态，可交换态和碳酸盐态含量仍然非常低，几乎为 0；垃圾中重金属 Cr的铁锰氧化态含量明显减少，有机态 部分硫化态含量少许增加，而残渣态含量大大增加。垃圾中重金属 Cr的铁锰氧化态有 9%—16%转化有机态 部分硫化态，有 35%—55%转化成残渣态。

2.3 Cu和 Fe的化学形态分析

从图 2看出，垃圾原样中各化学形态 Cu的含量依次为：残渣态 >有机态 部分硫化态，而可交换态，碳酸盐态和铁锰氧化态均不存在。填埋 8个月后，垃圾样品中有机态 部分硫化态含量最高，其次是残渣态；可交换态，碳酸盐态和铁锰氧化态不存在。垃圾中 Cu的有机态 部分硫化态含量明显增多。残渣态含量明显减少，垃圾中 Cu的残渣态有 11%—24%转化成有机态 部分硫化态。

垃圾原样中各化学形态 Fe的含量依次为：铁锰氧化态，有机态 部分硫化态和残渣态含量相当，各约占 30%，而可交换态和碳酸盐态明显偏少，总计不足 5%。准好氧填埋消化 8个月后，垃圾样品中铁锰氧化态和有机态 部分硫化态含量相当，略高于残渣态，可交换态和碳酸盐态含量非常低，甚

至为 0；垃圾中重金属 Fe 的铁锰氧化态和有机态 部分硫化态含量有少许增加，残渣态含量有少许减少。垃圾中重金属 Fe 的残渣态有 8%—12% 转化成铁锰氧化态和有机态 部分硫化态。

垃圾原样中 Ni 和 Cu 以残渣态所占比例最高，分别为 60.26% 和 60.92%，Pb 以有机物结合态所占比例最高，为 54.92%，Cr 以铁锰氧化物结合态所占比例最高，为 57.44%，而 Fe 以铁锰氧化物结合态、有机物结合态、残渣态为主，所占比例相近，在 31%—34% 之间。

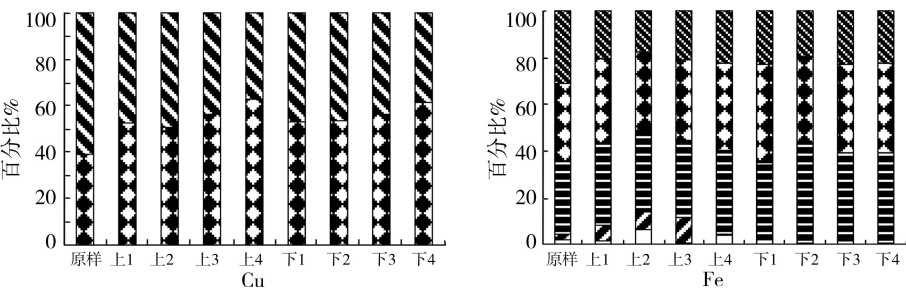


图 2 不同空间位置及时间段 Cu 和 Fe 形态分布
□ 可交换态 ■ 碳酸盐态 ▨ 铁锰氧化态 ▩ 有机态-部分硫化态 ▨ 残渣态
Fig. 2 Distribution of Cu and Fe speciation in different spatial locations and time period

重金属元素迁移系数即可交换态、碳酸盐结合态占全部化学形态的比例，可用来评价垃圾中重金属元素的迁移性^[5]。垃圾经准好氧填埋消化 8 个月后，Fe、Ni、Pb、Cr 和 Cu 迁移系数分别为 15.84%，9.37%，6.37%，1.74% 和 0。Fe、Ni、Pb 的迁移转化能力较强，依次为 Fe > Ni > Pb > Cr > Cu。

实验初期垃圾快速降解耗氧，有机物腐解过程产生大量电子，环境转变为还原环境，垃圾中大量的氧化性金属快速被还原为游离态离子，填埋场处于酸化阶段，产生大量的有机酸，所以垃圾中金属的溶解性增加，扩散到溶液当中增加了垃圾中重金属的迁移性和可溶性^[6]。生活垃圾自身的缓冲功能，实验中后期渗滤液的 pH 值升高，pH 值基本上偏碱性，OH⁻ 在水溶液中将优先与某些作为中心离子的硬酸 (Fe 等) 结合，形成羟基络离子或氢氧化物沉淀。此时金属物质以硫化物、碳酸盐、氢氧化物以及磷酸盐的形式存在^[7]。从金属氢氧化物沉淀规律来看，大多数重金属离子仅出现于强酸性溶液中，这些阳离子很容易因 pH 值稍微增高就从溶液中沉淀出来，迁移能力很弱。

可交换态是活动性最强的部分，对周围环境条件的变化非常敏感，具有较高迁移性。碳酸盐态重金属元素含量主要受垃圾本身性质的影响，其迁移能力和生物活性随着 pH 值的减少而增加。铁锰氧化态的重金属元素只有在氧化还原电位降低时，重金属元素才有可能释放，氧化和还原条件对其行为影响很大。氧化物有很强的吸附富集作用，在碱性氧化条件下稳定，而在酸性和还原条件下可淋溶迁移。此外，许多的研究已经证明氢氧化物沉淀物对微量重金属元素的迁移和滞留起重要作用^[8, 9]，但当渗滤液具有很低的 pH 值时，铁氢氧化物溶解进入渗滤液。在此情况下，这些铁氢氧化物构成了潜在的污染源。由于受到大量有机质络合过程中生成氢氧化物胶体的吸附作用，从垃圾中释放出的重金属元素的化学活性受到明显限制，它们对准好氧填埋场的污染可能仅限于垃圾体周围有限的范围。有机态 部分硫化态在有机相中是以络合和吸附的方式存在。有机质结合态通过络合或螯合作用于垃圾中不溶性重金属元素。一般认为对环境的影响程度与有机质的形成或降解密切相关。残渣态是垃圾中重金属元素最主要的组成部分。根据实验结果认为残渣态可能是垃圾中重金属元素的主要化学形态，在垃圾中很稳定。总而言之，随时填埋时间的延长，垃圾体中重金属各化学形态之间处于一种动态平衡状态，各化学形态之间相互迁移转化。

3 结论

垃圾原样中重金属 Pb、Ni、Fe 以 5 种形态存在，而 Cu 以残渣态、有机态 部分硫化态两种形态存在，Cr 以铁锰氧化态、残渣态、有机态 部分硫化态 3 种形态存在。垃圾原样中 Ni 和 Cu 以残渣态所占比例最高，分别为 60.26% 和 60.92%，Pb 以有机物结合态所占比例最高，为 54.92%，Cr 以铁

锰氧化物结合态所占比例最高, 为 57.44%, 而 Fe 以铁锰氧化物结合态、有机物结合态、残渣态为主, 所占比例相近, 为 31%—34%。垃圾经准好氧填埋消化 8 个月后, 垃圾中重金属 Pb 约 27%—44% 的有机态部分硫化态转化成残渣态, 不到 5% 转化成可交换态和碳酸盐态; 5%—27% 重金属 Ni 的有机态部分硫化态转化成残渣态; 重金属 Cr 的铁锰氧化态 9%—16% 转化为有机态部分硫化态, 35%—55% 转化成残渣态; 11%—24% 重金属 Cu 的残渣态转化成有机态部分硫化态; 8%—12% 重金属 Fe 的残渣态转化成铁锰氧化态和有机态部分硫化态。

参 考 文 献

- [1] 刘玉荣, 污染土壤中重金属的生物可利用性评估方法研究. 中国科学院硕士学位论文, 2001
- [2] Tessier A, Campbell P G C, Blsson M, Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 1979, **51** (7) 844—851
- [3] Arunachalam J, Emons H, Krasnodebska B et al., Sequential Extraction Studies on Homogenized Forest Soil Samples. *The Science of the Total Environment*, 1996, **181** (2) 147—159
- [4] 杨巧艳, 刘丹, 李启彬等, 模拟准好氧填埋场渗滤液重金属变化特性研究. 西南交通大学学报, 2010, **45** (2) 317—323
- [5] 卢瑛, 甘海华, 张波等, 深圳市城市绿地土壤中重金属的含量及化学形态分布. 环境化学, 2009, **28** (2) 284—288
- [6] 杨巧艳, 查坤, 垃圾填埋处理中微量金属元素迁移和转变特性分析. 四川环境, 2005, **24** (6) 96—98
- [7] Pohland F G, in: Proceeding of the Third International Landfill Symposium, Sardinia 91, Environmental Sanitary Engineering Centre Cagliari, Italy, 1991, 1445—1460
- [8] Coston J A, Fuller C, Davis J D, Pb^{2+} , Zn^{2+} Adsorption by a Natural Aluminum- and iron-bearing Surface Coating on an Aquifer Sand. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, **59** 3535—3547
- [9] Mcgegor R G, Blowes D W, Jambor J L et al., Mobilization and Attenuation of Heavy Metals within a Nickel Mine Tailings Impoundment Near Sudbury, Ontario, Canada. *Environmental Geology*, 1998, **36** (3—4) 305—319

CHEMICAL FRACTIONATION CHARACTERISTICS OF HEAVY METAL IN SEMI-AEROBIC LANDFILL

YANG Qiao-yan¹ LIU Dan¹ YANG Min²

(1 School of Environmental Science & Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu, 610031, China;

2 School of Resources & Environment Science, Neijiang Normal University, Neijiang, Sichuan, 641112, China)

ABSTRACT

Through pilot-scale experiment of semi-aerobic landfill, the concentration, chemical fractionation and mobility of heavy metal's in MSW was studied. In the first sample and the samples in different spacial location of semi-aerobic landfill after the gabage had been degraded for eight months. The results showed that the concentration of Pb, Ni, Cr, Cu and Fe was $88 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $52 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $304.667 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $29 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $1632.67 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively. Ni and Cu in the first samples were predominately in residual fraction, 60.26% and 60.92%, Pb in organic state-part of vulcanized fraction, 54.92%, Cr in Fe-Mn oxide fraction, 57.44%, and Fe in Fe-Mn oxide fraction, organic state-part of vulcanized fraction and residual fraction, 31%—34%. MSW in semi-aerobic landfill for eight months, the percentage of Pb and Ni in organic state-part of vulcanized fraction decreased, exchangeable or carbonate fraction or Fe-Mn oxide fraction increased, the percentage of Pb and Ni residual fraction decreased, exchangeable or carbonate fraction or organic state-part of vulcanized fraction increased, Cr Fe-Mn oxide fraction decreased, carbonate fraction or residual fraction increased, and their activities increased. Fe or Ni and Pb were identified as the more mobile element, and the order of mobility was $\text{Fe} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Cu}$.

Keywords: semi-aerobic landfill, heavy metal, chemical fractionation, transfer